

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class Mail in an envelope addressed to Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C., 20231, on the date indicated below.



BY: [Signature]

DATE: 3/14/02

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Patent Application
of Hiroyuki Sakamoto, et al.

: Group Art Unit 1741

Conf. No.: 9287

Appln. No.: 10/040,184

Filed: January 4, 2002

For: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE
MATERIAL FOR ALKALINE
STORAGE BATTERIES, AND
POSITIVE ELECTRODE AND
ALKALINE STORAGE BATTERY
USING THE SAME

: Attorney Docket
: No. 10059-405US
: (P25305-01)

RECEIVED
MAR 28 2002
TC 1700

COPY OF PAPER
ORIGINALLY FILED

**CLAIM OF FOREIGN PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT**

Applicants hereby claim the right of foreign priority under 35 U.S.C. Section 119 for the above-identified patent application. The claim of foreign priority is based upon Application No. JP2000-181104, filed in Japan on June 16, 2000 and Application No. JP2000-184177, filed in Japan on June 20, 2000, and the benefit of those dates is claimed.

Submitted herewith are certified copies of Japanese Application No. JP2000-181104 and Japanese Application No. JP2000-184177. It is submitted that these documents complete the requirements of 35 U.S.C. Section 119, and benefit of the foreign priority is respectfully requested.

Respectfully submitted,
HIROYUKI SAKAMOTO, et al.

March 14 2002

(Date)

By: [Signature]

WILLIAM W. SCHWARZE

Registration No. 25,918

AKIN, GUMP, STRAUSS, HAUER & FELD, L.L.P.

One Commerce Square

2005 Market Street - Suite 2200

Philadelphia, PA 19103-7086

Telephone: (215) 965-1200

Direct Dial: (215) 965-1270

Facsimile: (215) 965-1210

E-Mail: wschwarze@akingump.com

Attorney for Applicant

WWS:cmb
Enclosures



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-181104

[ST.10/C]:

[JP 2000-181104]

出 願 人

Applicant(s):

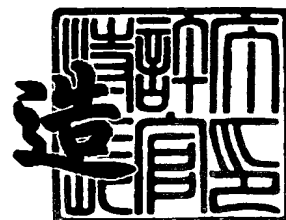
松下電器産業株式会社

RECEIVED
MAR 28 2002
TC 1700

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3116386

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205020004

【提出日】 平成12年 6月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/32
H01M 10/30

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 坂本 弘之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 泉 秀勝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 稲垣 徹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 和泉 陽一

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用正極活物質及びニッケル正極並びにアルカリ蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともマグネシウムを固溶状態で含む水酸化ニッケルであって、マグネシウムの含有割合は水酸化ニッケル中の全金属元素に対して2モル%以上7モル%以下であり、タップ密度が 1.9 g/cm^3 以上の粉末であって、CuK α 線を使用するX線回折の $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近に位置する(101)面のピークの半価幅が 0.7° 以上 1.2° 以下の範囲にあり、結晶内に含まれる硫酸根が0.5重量%以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項2】 前記水酸化ニッケルは、CuK α 線を使用するX線回折の $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近に位置する(101)面のピーク強度Aに対する、 $2\theta = 18 \sim 21^\circ$ 付近に位置する(001)面のピーク強度Bの比 B/A が1.1以上であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項3】 前記水酸化ニッケルは、マグネシウム以外に、コバルト、マンガンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を固溶している請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項4】 前記コバルト、マンガンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素の含有割合は、水酸化ニッケル中の全金属元素に対して0.5モル%以上3モル%以下である請求項3記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項5】 前記水酸化ニッケル粉末は、コバルト酸化物により、その表面が被覆されている請求項1記載のアルカリ蓄電池用正極活物質。

【請求項6】 前記コバルト酸化物のコバルトの平均価数は、3価より大きいことを特徴とする請求項5記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極活物質。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の正極活物質を含むアルカリ蓄電池用正極。

【請求項8】 請求項7記載のアルカリ蓄電池用正極を用いたアルカリ蓄電池

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の従属する技術分野】

本発明はアルカリ蓄電池、特にアルカリ蓄電池用正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、アルカリ蓄電池用正極は、基板形状、活物質形状、活物質組成および添加物などの改良により、容量密度が飛躍的に向上し、現在では容量密度 600 m Ah/cc 程度の正極が実用化されている。

【0003】

しかしながら、機器側からは一層の高出力化が求められ、高率放電時のエネルギー密度の向上が強く求められている。高率放電特性の向上を図るためには、従来から、電極の集電性を高める方法（または、抵抗を下げる方法）や活物質の充放電効率を高める方法が検討されてきた。これに対して、放電電位そのものを高い方向（貴な方向）へシフトさせることができれば、飛躍的な高出力化が期待できる。我々は、これまでに異種金属を固溶させることで水酸化ニッケルの改質を図ってきた。そのなかで、マグネシウムを固溶した水酸化ニッケルは放電電位が高いことに注目し、電極材料としての物性の適正化を検討してきた。

【0004】

このマグネシウムを固溶した水酸化ニッケルに関しては、従来から広く提案されており、以下のようなものがある。

【0005】

(1) 特開平 2-109261 号公報では、マグネシウムを 1~3 重量% 固溶させた水酸化ニッケルにおいて、内部細孔半径が 30 \AA 以下で、全細孔容積が 0.05 ml/g 以下であるものを正極活物質とすることが提案されている。これは、水酸化ニッケル粉末をより高密度化し、更に、マグネシウムの添加によって $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成を防止することで長寿命化するとともに、活物質の利用率を向上させたニッケル電極用活物質を提供することを目的とするものである。

【0006】

(2) 特開平 5 - 2 1 0 6 4 号公報では、正極作成時にマグネシウム等を 1 ~ 7 重量%水酸化ニッケル粉末中に含有させ、球状または球状に類似した粒子と非球状粒子との混合物からなるものを正極活物質とすることが提案されている。これは、水酸化ニッケルの充填密度を向上させ、かつ、マグネシウムを含む異種金属群を添加することで、過充電時に γ -NiOOH の生成を抑制しサイクル寿命特性を向上させることを目的とするものである。

【 0 0 0 7 】

(3) 特開平 5 - 4 1 2 1 2 号公報では、マグネシウム等を 1 ~ 7 重量%水酸化ニッケル粉末中に含有させ、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の一次粒子が無数に集合した粒子であり、 30 \AA 以上の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して 20 ~ 70 % である水酸化ニッケルを正極活物質とすることが提案されている。これは、電解液の粒子内部への浸入を容易にすることで、電解液の粒子内部での偏在による γ -NiOOH の生成を抑制し、更に、充放電初期の活物質利用率を向上させることを目的とするものである。なお、マグネシウムを含む異種金属群の添加は、前記 (2) の提案と同様に、 γ -NiOOH の生成を抑制しサイクル寿命特性を向上させることを目的とするものである。

【 0 0 0 8 】

(4) 特開平 5 - 1 8 2 6 6 2 号公報では、内部細孔容積が 0.14 ml/g 以下で、結晶格子が添加元素により一部置換された組織を有する水酸化ニッケル粉末を正極活物質とすることが提案されている。特に、水酸化ニッケルに固溶添加元素としては、活物質としての水酸化ニッケルの特性を損なう物であってはならないという条件から、Zn、Mg、Cd、Ba が選ばれる。これは、内部細孔容積が小さい高密度水酸化ニッケル粉末において、マグネシウムを含む異種元素でニッケルの一部を置換することによって、水酸化ニッケル結晶格子に格子欠陥を形成し、プロトン移動の自由度を増加させることで、 γ -NiOOH の生成を抑制しサイクル寿命特性を向上させることを目的とするものである。

【 0 0 0 9 】

(5) 特開平 5 - 1 8 2 6 6 3 号公報では、内部細孔容積が 0.14 ml/g で、結晶格子が Co 及びその他の添加元素により複合的に一部置換された組織を

有する水酸化ニッケルを正極活物質とすることが提案されている。とくに、水酸化ニッケルに固溶される添加元素としては、Zn、Mg、Cd、Baが選ばれる。これは、Co及びその他のマグネシウムを含む異種元素でニッケルの一部を置換することによって、高温における充電効率を向上させ、同時に、 γ -NiOOHの生成を抑制しサイクル寿命特性を向上させることを目的としている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の提案は、いずれも充放電効率の向上、寿命特性の向上を狙いとしており、本発明者らのようにマグネシウムを固溶状態で含む水酸化ニッケルの高い放電電位を利用して、一層の高出力化を図ることを目的としたものではなかった。事実、上記提案に基づいて電池を試作したところ、目標とする満足な高出力な電池を得ることはできなかった。また、高率充放電特性も満足のいくものではなかった。

【0011】

従って、本発明は、放電電圧が高く、かつ、高率充放電時に高い利用率を発現する（高率放電特性の優れた）アルカリ蓄電池用活物質およびニッケル正極並びにそれを用いたアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0012】

【発明を解決するための手段】

本発明者らが鋭意検討した結果、マグネシウムを固溶状態で含む水酸化ニッケルは高率放電時に利用率が低下しやすいことを見出した。この原因として、マグネシウムを固溶することで、水酸化ニッケルの結晶内に硫酸根が取り込まれやすくなると共に、マグネシウム固溶水酸化ニッケルの結晶構造が乱れやすくなり、高率放電時の分極が大きくなるとともに、導電性も著しく低下するため、高率放電特性が著しく低下するものと考えている。尚、結晶が乱れる（結晶性が低くなる）ことによって高率放電時の分極が大きくなる現象は、プロトン移動の自由度が低下するためと考えている。上記提案では、このような課題を改善する技術は開示されておらず、従って、高出力化のための活物質およびニッケル正極を得ることができなかったものと考えられる。

【 0 0 1 3 】

この観点より、本発明者らの目的を達成すべく、本発明のマグネシウムを固溶した水酸化ニッケルからなるアルカリ蓄電池用正極活物質は、第1にマグネシウムの含有割合を水酸化ニッケル中の全金属元素に対して2モル%以上7モル%以下とし、第2に粉末のタップ密度を 1.9 g/cm^3 以上とし、第3にCuK α 線を使用するX線回折の $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近に位置する(101)面のピークの半価幅が0.7以上1.2以下の範囲となるようにし、第4に結晶内に含まれる硫酸根が0.5重量%以下となるようにしたものである。

【 0 0 1 4 】

まず、水酸化ニッケルに固溶する異種元素として選択すると、放電電位が高くなるため高出力な電池を得るには好ましい。但し、マグネシウムの含有量が2モル%より少ないと放電電位が高くなる効果が乏しく、逆に7モル%より多い場合は低率放電時においても利用率が低下するとともに、活物質である水酸化ニッケルの量が少なくなるため十分な電池容量が得られなくなる。

【 0 0 1 5 】

水酸化ニッケルに固溶する異種元素としてマグネシウムを選択し、その含有量を2～7モル%とするのみでは、目的とする高出力な正極は得られず、以下のように入酸化ニッケルの諸物性を適正化することで尚一層の飛躍的な高出力化を達成することができる。

【 0 0 1 6 】

タップ密度としては 1.9 g/cm^3 以上が好ましく、さらに、 2.1 g/cm^3 以上であると特に好ましい。これは、 1.9 g/cm^3 より小さい場合では電極への充填密度が低下し高エネルギー密度化を図ることが困難であるとともに、異種固溶元素がマグネシウムで、硫酸根が結晶内に取り込まれやすいことから、活物質粉末の空隙が硫酸根との間で何らかの原因として関与しているものと考えられる。

【 0 0 1 7 】

CuK α 線を使用するX線回折の $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近に位置する(101)面のピークの半価幅が0.7以上1.2以下であることが望ましい。この数値

範囲にあると、多少の硫酸根では結晶構造が乱れにくくなり、従ってプロトン移動の自由度が低下することがない。

【0018】

また、結晶内に含まれる硫酸根は0.5重量%以下であることが望ましい。特定のピークの半価幅が特定の値になるように水酸化ニッケルを作製しても、硫酸根が多すぎると、サイクルに伴い結晶構造が乱れてしまうからである。従って、上記結晶構造の適正化によりあまりに低い値を求める必要はないものの、通常、マグネシウム固溶の水酸化ニッケルを合成した場合の硫酸根量よりもわずかに低い値に設定するとよい。

【0019】

なお、マグネシウムを固溶状態で含む水酸化ニッケルにおいて、結晶が乱れる（結晶性が低くなる）ことによって高率放電時の分極が大きくなる現象は、プロトン移動の自由度が低下するためと考えている。

【0020】

この本発明の正極活物質を用いて、アルカリ蓄電池を構成すると、放電電圧の向上、高率放電特性の向上を図ることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】

また、本発明の水酸化ニッケルは、さらに、CuK α 線を使用するX線回折の $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近に位置する(101)面のピークAに対する、 $2\theta = 18 \sim 21^\circ$ 付近に位置する(001)面のピーク強度Bの比 B/A が1.1以上であると望ましい。ピーク強度比 B/A が1.1より大きい場合、すなわち、水酸化ニッケルの結晶におけるC軸方向の配向性が高い場合、高率放電時の分極を更に抑制することができ、高率放電特性を一層向上させることができる。これは、結晶において結晶面方向の結晶成長が優れており結晶面方向の結晶の均一性を示すものであり、結晶の乱れが少なくプロトン移動の自由度が一層向上したものと考えている。

【0022】

さらに、本発明の水酸化ニッケルは、マグネシウム以外に、コバルト、マンガ

ンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を固溶していることが望ましい。前記金属元素を固溶することで、放電末期の放電効率を向上させる（深くまで放電する）ことができ、低率放電時の利用率を向上させる効果がある。これは、コバルト、マンガンといった元素が2価より高い価数になりやすいことで、放電末期においても高い価数のままで存在することから、放電末期のプロトン移動の自由度が高まるためと考えている。

【0023】

また、コバルト、マンガンからなる群より選ばれた少なくとも1種の固溶元素の含有割合は、水酸化ニッケル中の全金属元素に対して0.5モル%以上3モル%以下が好ましい。0.5モル%より少ないと前記効果が小さくなり、また、3モル%より多いと放電電圧が低下することでマグネシウムの効果が打ち消されてしまう。

【0024】

また、本発明の水酸化ニッケルは、コバルト酸化物により、その表面が被覆されていると好ましい。これにより、導電材としてのコバルト化合物の分布が均一になり導電性が向上することから、導電材の充填量を減らすことが可能となる。また、導電性の向上により、高率放電特性を一層向上させることができる。

【0025】

前記コバルト酸化物のコバルトの平均価数は3価より大きいことが好ましい。これにより、コバルト化合物の導電性が著しく向上し、高率放電特性を一層向上させることができる。

【0026】

【実施例】

次に、本発明の実施例を説明する。

【0027】

（実施例1）

まず、活物質粒子の合成方法について説明する。

【0028】

硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムを含む混合水溶液、水酸化ナトリウム水溶液

、アンモニア水溶液を準備し、40℃に保持された反応装置内に、それぞれ0.5 ml/minの流量で連続的に供給した。ここで、硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムからなる混合水溶液の濃度を2.4 mol/lとし、そのうち硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムの混合比を、ニッケルとマグネシウムの総モル数に対するマグネシウムのモル数が0.5～10モル%の範囲になるようにした。また、アンモニア水溶液の濃度は5 mol/lとし、水酸化ナトリウム水溶液の濃度は5 mol/lとした。

【0029】

続いて、反応装置内のpHが一定となり、金属塩濃度と金属水酸化物粒子濃度のバランスが一定となり、定常状態になったところで、オーバーフローにて得られた懸濁液を採取し、デカンテーションにより沈殿物を分離した。これをpH13～14の水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ処理し、金属水酸化物粒子中の硫酸イオン等のアニオンを除去し、水洗し、乾燥した。このようにして、平均粒径10 μmの粉末を得た。なお、前記pH13～14の水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ処理を行う時間や回数により、金属水酸化物中の硫酸イオン（硫酸根）含有量をコントロールすることができる。とくに、マグネシウムを固溶した水酸化ニッケルは硫酸根が取り込まれやすいため、温度を高温（60℃）とし、処理を行う回数を多くする（3回以上）ことで、硫酸根量の含有量が少なくなるようにした。

【0030】

組成分析を実施した結果、得られた金属水酸化物中のマグネシウム固溶量は、合成に用いた水溶液の混合比と同様に、0.5～10モル%であった。また、硫酸根量は0.3±0.01重量%の範囲であった。また、CuKα線を用いたX線回折パターンを記録したところ、いずれもβ-Ni(OH)₂型の単相であることが確かめられ、マグネシウムは水酸化ニッケルに固溶していることが確認された。また、2θ=37～40°付近の(101)面のピーク半価幅は0.9±0.02 deg.であった。また、タップ密度を測定したところ、いずれも1.9 g/cm³以上を示し、高エネルギー密度化のために適した材料（電極支持体への充填性に優れた材料）であることが確かめられた。

【 0 0 3 1 】

次に、上記方法にて得られた活物質を用いたニッケル正極の作製方法について説明する。

【 0 0 3 2 】

上記のような製造条件で得られた金属水酸化物粉末 1 0 0 g に、1 0 g の水酸化コバルト粉末、3 0 g の水を加え、混練してペースト状にした。このペーストを多孔度 9 5 % の発泡ニッケル基板に充填し、乾燥後、加圧成形することによって、ニッケル正極板を得た。このようにして得られた正極板を切断し、電極リードをスポット溶接し、理論容量 1 2 0 0 m A h のニッケル正極を得た。ただし、ここで示すニッケル電極の容量密度は、活物質中のニッケルが一電子反応をするものとして計算したものである。

【 0 0 3 3 】

次に、アルカリ蓄電池の作製方法について説明する。

【 0 0 3 4 】

負極には、公知のアルカリ蓄電池用負極を用いた。ここでは、約 3 0 μ m の水素吸蔵合金 $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ 粉末からなる負極を用いた。これに水と結着剤のカルボキシメチルセルロースを加えてペースト状に混練した。このペーストを電極支持体に加圧充填して、水素吸蔵合金負極板を得た。この負極板を切断し、容量 1 9 2 0 m A h の負極とした。前記の正極と負極を厚さ 0. 1 5 m m のスルホン化ポリプロピレン不織布からなるセパレータを間に介して渦巻状の電極群を構成した。この電極群を電池ケース内に挿入し、7 m o l / l の水酸化カリウム水溶液を 2. 2 m l 注入した後、作動弁圧約 2. 0 M P a の安全弁を持つ封口板により電池ケースの開口部を密閉し、A A サイズの円筒密閉型ニッケル水素蓄電池を作製した。

【 0 0 3 5 】

マグネシウムの固溶量の異なるサンプルを正極活物質とし、上記方法にて円筒密閉電池を作製し、それらの電池特性を評価した。2 0 $^{\circ}$ C において、1 2 0 m A の電流で 1 5 時間充電し、2 4 0 m A の電流で電池電圧 1. 0 V まで放電する充放電サイクルを繰り返し、放電容量が安定した後、平均放電電圧と活物質の利用

率を算出した。なお、利用率は、活物質中のニッケルが一電子反応したときの理論電気量に対して算出した。

【 0 0 3 6 】

図 1 は、これらの実験の結果を表す図であって、マグネシウム固溶量に対する利用率と平均放電電圧との関係を示す特性図である。この図から、マグネシウム固溶量が 2 モル % 以上で平均放電電圧が顕著に上昇する傾向があることがわかる。また、マグネシウム固溶量が 7 モル % より多くなると利用率が低下する傾向があることがわかる。従って、マグネシウム固溶量としては、2 モル % 以上 7 モル % 以下が適切であると考えられる。

【 0 0 3 7 】

(実施例 2)

実施例 1 に記載の活物質粒子合成条件において、硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムからなる混合水溶液中の硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムの混合比を、ニッケルとマグネシウムの総モル数に対するマグネシウムのモル数が 5 モル % となるようにした。また、結晶性の異なるサンプルを得ることを目的として、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を 4. 2 ~ 6 m o l / l とした。なお、前記水酸化ナトリウム濃度の違いにより、p H 値は 1 1 ~ 1 2. 5 の範囲で異なる値を示した。これ以外は実施例 1 と同様にして金属水酸化物粉末を得た。

【 0 0 3 8 】

得られた金属水酸化物粉末は、いずれも平均粒径 1 0 μ m の球状粉末であり、タップ密度は 1. 9 g / c m ³ 以上であった。また、いずれも β -Ni (OH) ₂ 型の単相であり、マグネシウム固溶量は 5 モル % であった。また、硫酸根量は 0. 3 \pm 0. 0 1 重量 % の範囲であった。また、Cu K α 線を用いた X 線回折パターンを記録したところ、前記水酸化ナトリウムの濃度の違い (p H 値の違い) により、 $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近の (1 0 1) 面のピーク半価幅が異なり、0. 6 3 ~ 1. 3 1 d e g であった。

【 0 0 3 9 】

前記の半価幅が異なるサンプルを活物質として、実施例 1 と同様にして円筒密閉電池を作製し、それらの電池特性を評価した。評価方法は、2 0 $^{\circ}$ C において、

120 mAの電流で15時間充電し、240 mAの電流で電池電圧1.0 Vまで放電する充放電サイクルを繰り返し、放電容量が安定した後、利用率A（240 mA放電時）を算出した。また、次のサイクルでは、120 mAの電流で15時間充電し、3600 mAで放電し、その放電容量から利用率B（3600 mA放電時）を算出した。

【0040】

図2は、前記実験の結果を表す図であって、(101)面の半価幅と前記240 mA放電時および3600 mA放電時の利用率との関係を示す特性図である。この図から、(101)面の半価幅が0.7 deg. 以上で低率放電（240 mA）時に高い利用率を示し、かつ、1.2 deg. 以下で高率放電（3600 mA）時に高い利用率を示すことがわかる。従って、高利用率で、かつ、高率放電特性を高めるためには、Cu K α 線を使用するX線回折の $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近の(101)面のピーク半価幅0.7以上1.2以下であることが好ましい。

【0041】

(実施例3)

実施例1に記載の活物質粒子合成条件において、硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムからなる混合水溶液中の硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムの混合比を、ニッケルとマグネシウムの総モル数に対するマグネシウムのモル数が5モル%となるようにした。沈殿物を分離した後、アルカリ処理を行う時間や回数を変えることで、金属水酸化物中の硫酸イオン（硫酸根）含有量の異なる活物質粉末を得た。これ以外は実施例1と同様にして金属水酸化物粉末を得た。

【0042】

得られた金属水酸化物粉末は、いずれも平均粒径10 μ mの球状粉末であり、タッブ密度は1.9 g/cm³以上であった。また、いずれも β -Ni(OH)₂型の単相であり、マグネシウム固溶量は5モル%であった。また、硫酸根量は0.05～1.0重量%の範囲であった。また、Cu K α 線を用いたX線回折パターンを記録したところ、 $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近の(101)面のピーク半価幅は 0.9 ± 0.1 deg. であった。

【0043】

前記の硫酸根含有量が異なるサンプルを活物質として、実施例 1 と同様にして円筒密閉電池を作製し、それらの電池特性を評価した。評価方法は、20℃において、120 mA の電流で 15 時間充電し、240 mA の電流で電池電圧 1.0 V まで放電する充放電サイクルを繰り返し、放電容量が安定した後、120 mA の電流で 15 時間充電し、3600 mA で放電し、その放電容量から利用率（3600 mA 放電時）を算出した。

【0044】

図 3 は、前記実験の結果を表す図であって、硫酸根の含有量と 3600 mA 放電時の利用率との関係を示す特性図である。この図から、硫酸根量が 0.5 重量%以下で高率放電（3600 mA）時に高い利用率を示すことがわかる。従って、高率放電特性を高めるためには、結晶内に含まれる硫酸根が 0.5 重量%以下であることが好ましい。

【0045】

（実施例 4）

実施例 1 に記載の活物質粒子合成条件において、硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムからなる混合水溶液中の硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムの混合比を、ニッケルとマグネシウムの総モル数に対するマグネシウムのモル数が 5 モル%となるようにした。また、結晶の配向性の異なるサンプルを得ることを目的として、反応装置内の温度を 20～70℃の範囲内で変化させて合成した。これ以外は実施例 1 と同様にして金属水酸化物粉末を得た。

【0046】

得られた金属水酸化物粉末は、いずれも平均粒径 10 μ m の球状粉末であり、タップ密度は 1.9 g/cm³ 以上であった。また、いずれも β -Ni(OH)₂ 型の単相であり、マグネシウム固溶量は 5 モル%であった。また、硫酸根量は 0.3 ± 0.01 重量%の範囲であった。また、Cu K α 線を用いた X 線回折パターンを記録したところ、 $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近の (101) 面のピーク半価幅は 0.9 ± 0.1 deg. であった。また、反応装置内の温度の違いにより、 $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近の (101) 面のピーク強度 A に対する、 $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近の (001) 面のピーク強度 B の比 B/A が 1.0～1.3 の範囲とな

った。前記のピーク強度比が異なるサンプルを活物質として、実施例 1 と同様に
して円筒密閉電池を作製し、それらの電池特性を評価した。評価方法は、20℃
において、120 mA の電流で 15 時間充電し、240 mA の電流で電池電圧 1
. 0 V まで放電する充放電サイクルを繰り返し、放電容量が安定した後、利用率
A (240 mA 放電時) を算出した。また、次のサイクルでは、120 mA の電
流で 15 時間充電し、3600 mA で放電し、その放電容量から利用率 B (36
00 mA 放電時) を算出した。

【0047】

図 4 は、前記実験の結果を表す図であって、(101) 面のピーク強度 A に対
する、(001) 面のピーク強度 B の比 B/A と 3600 mA 放電時の利用率と
の関係を示す特性図である。この図から、 B/A の値が 1. 1 以上で高率放電 (3
600 mA) 時に高い利用率を示すことがわかる。従って、高率放電特性を更
に高めるためには、CuK α 線を使用する X 線回折の $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近に
位置する (101) 面のピーク A に対する、 $2\theta = 18 \sim 21^\circ$ 付近に位置する
(001) 面のピーク強度 B の比 B/A が 1. 1 以上であることが好ましい。

【0048】

(実施例 5)

実施例 1 に記載の活物質粒子合成条件において、硫酸ニッケルと硫酸マグネシ
ウム以外に、硫酸コバルトまたは硫酸マンガンからなる混合水溶液を用い、これ
らの混合比を、全金属元素の総モル数に対するマグネシウムのモル数が 5 モル%
と固定し、コバルトまたはマンガンのモル数が 0 ~ 4 モル% となるようにした。
これ以外は実施例 1 と同様にして金属水酸化物粉末を得た。

【0049】

得られた金属水酸化物粉末は、いずれも平均粒径 10 μm の球状粉末であり、
タップ密度は 1. 9 g/cm³ 以上であった。また、いずれも $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$
型の単相であり、マグネシウム固溶量は 5 モル% で、コバルトまたはマンガンの
固溶量は 0 ~ 4 モル% の範囲であった。また、硫酸根量は 0. 3 \pm 0. 01 重量
% の範囲であった。また、CuK α 線を用いた X 線回折パターンを記録したとこ
ろ、 $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近の (101) 面のピーク半価幅は 0. 9 \pm 0. 05

d e g. であった。

【 0 0 5 0 】

前記のコバルトまたはマンガンを固溶したサンプルを活物質として、実施例 1 と同様にして円筒密閉電池を作製し、それらの電池特性を評価した。評価方法は、20℃において、120mAの電流で15時間充電し、240mAの電流で電池電圧1.0Vまで放電する充放電サイクルを繰り返し、放電容量が安定した後、利用率(240mA放電時)を算出した。

【 0 0 5 1 】

図5は、これらの実験の結果を表す図であって、マグネシウムを5モル%固溶した水酸化ニッケルにおけるコバルト固溶量に対する利用率と平均放電電圧との関係を示す特性図である。この図から、コバルト固溶量が0.5モル%以上で利用率が高くなる傾向があることがわかる。また、コバルト固溶量が3モル%より多くなると平均放電電圧が低下する傾向があることがわかる。従って、コバルト固溶量としては、0.5モル%以上3モル%以下が適切であると考えられる。さらに、コバルトに変えてマンガンを固溶した場合において同様にして調べた結果、コバルトと同様な傾向が観察され、マンガン固溶量としては、0.5モル%以上3モル%以下が適切であると考えられる。

【 0 0 5 2 】

(実施例6)

実施例1に記載の活物質粒子合成条件において、硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムからなる混合水溶液中の硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムの混合比を、ニッケルとマグネシウムの総モル数に対するマグネシウムのモル数が5モル%となるようにした。これ以外は実施例1と同様にして金属水酸化物粉末を得た。

【 0 0 5 3 】

ここで得られた金属水酸化物粉末は、平均粒径10 μ mの球状粉末であり、タップ密度は2.03g/cm³であった。また、 β -Ni(OH)₂型の単相であり、マグネシウム固溶量は5モル%であった。また、硫酸根量は0.3重量%であった。また、CuK α 線を用いたX線回折パターンを記録したところ、 $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近の(101)面のピーク半価幅は0.892deg. であった

【 0 0 5 4 】

続いて、前記金属水酸化物粉末を硫酸コバルト水溶液中に投入し、水酸化ナトリウム水溶液を徐々に加え、35℃でpHが12を維持するように調整しながら攪拌を続けて、金属酸化物粒子表面に水酸化コバルトを析出させて、水酸化コバルト被覆マグネシウム固溶水酸化ニッケル粉末とした。ここで水酸化コバルトの被覆量については、粒子総重量に対する被覆層重量比率が10重量%となるように調整した。作製した水酸化コバルト被覆粉末は水洗した後、真空乾燥を行った。ここで得られた水酸化コバルト被覆粉末は、平均粒径10 μ mの球状粉末であり、タップ密度は1.95 g/cm³であった。

【 0 0 5 5 】

次に、前記水酸化コバルト被覆粉末の改質処理を以下の手順により行った。まず、水酸化コバルト被覆粉末に45重量%の水酸化カリウム水溶液の適量を含浸させ、これをマイクロ波加熱の機能を備えた乾燥装置内に投入して加熱し、酸素を送りながら粒子を完全乾燥まで導いた。この操作によって、粒子表面の水酸化コバルト被覆層は酸化を受け、粒子は藍色に変化した。得られたコバルト酸化物被覆粉末を水洗した後、真空乾燥を行った。

【 0 0 5 6 】

ヨードメトリー法により全金属のトータル価数を求め、その値よりコバルトの平均価数を算出したところ、被覆層中のコバルトの平均価数は3.2価を示した。

【 0 0 5 7 】

なお、前記水酸化コバルト被覆粉末に含浸させる溶液としては、高濃度の水酸化カリウム水溶液を用いたが、同様にして高濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いても、被覆層中のコバルトの平均価数は3.0価より大きい値を示した。

【 0 0 5 8 】

このコバルト酸化物被覆粉末を活物質として、実施例1と同様にして円筒密閉電池を作製し、それらの電池特性を評価した。評価方法は、20℃において、120mAの電流で15時間充電し、240mAの電流で電池電圧1.0Vまで放

電する充放電サイクルを繰り返し、放電容量が安定した後、120mAの電流で15時間充電し、3600mAで放電し、その放電容量から利用率（3600mA放電時）を算出した。

【0059】

その結果、利用率90%と高い値を示したことから、コバルト酸化物により表面が被覆されている活物質においても、同様に、高率放電特性に優れることがわかる。

【0060】

（実施例7）

実施例6記載の活物質粒子合成条件において、水酸化カリウムの濃度、酸化時間を変えて酸化処理を実施した。その結果、コバルト酸化物被覆層中のコバルト平均価数は3価前後でばらついた。このコバルト酸化物被覆粉末を活物質として、実施例6と同様にして、3600mAでの放電容量から利用率（3600mA放電時）を算出した。

【0061】

その結果、コバルト平均価数が3価より小さいと高率放電特性が著しく劣ることがわかった。従って、コバルト酸化物被覆層中のコバルトの平均価数は、3価より大きいことが好ましい。

【0062】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、放電電圧が高く、かつ、高率放電時に高い利用率を発現する出力特性に優れたアルカリ蓄電池用活物質およびニッケル正極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例による活物質のマグネシウム固溶量に対する利用率、平均放電電圧の変化を示す図

【図2】

本発明の実施例による活物質のCuK α 線を使用するX線回折の $2\theta = 37 \sim$

40° 付近の (101) 面のピーク半価幅に対する低率放電時の利用率、高率放電時の利用率の変化を示す図

【図 3】

本発明の実施例による活物質の硫酸根含有量に対する高率放電時の利用率の変化を示す図

【図 4】

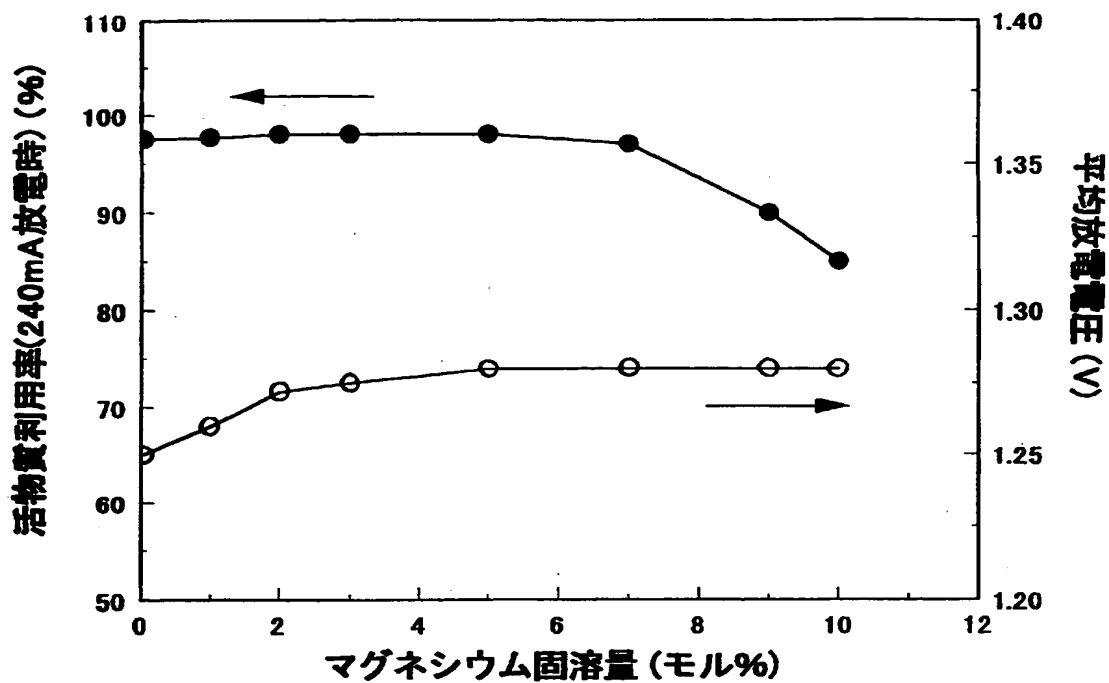
本発明の実施例による活物質の Cu K α 線を使用する X 線回折の $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近の (101) 面のピーク強度 A に対する、 $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近の (001) 面のピーク強度 B の比 B/A に対する高率放電時の利用率の変化を示す図

【図 5】

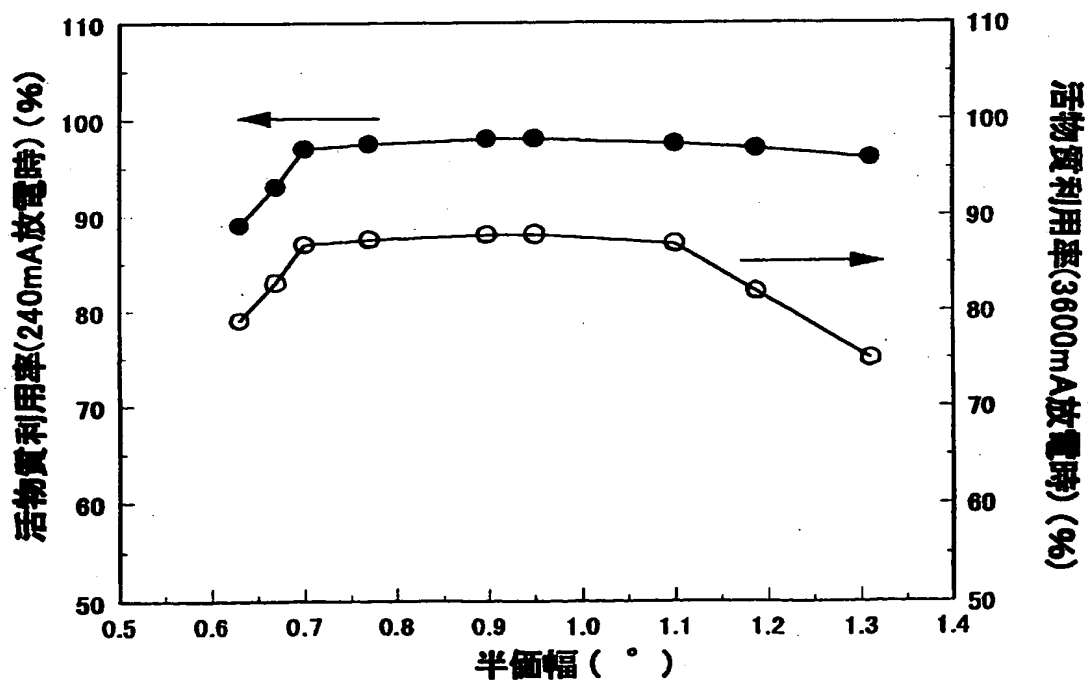
本発明の実施例による活物質のコバルト固溶量に対する利用率、平均放電電圧の変化を示す図

【書類名】 図面

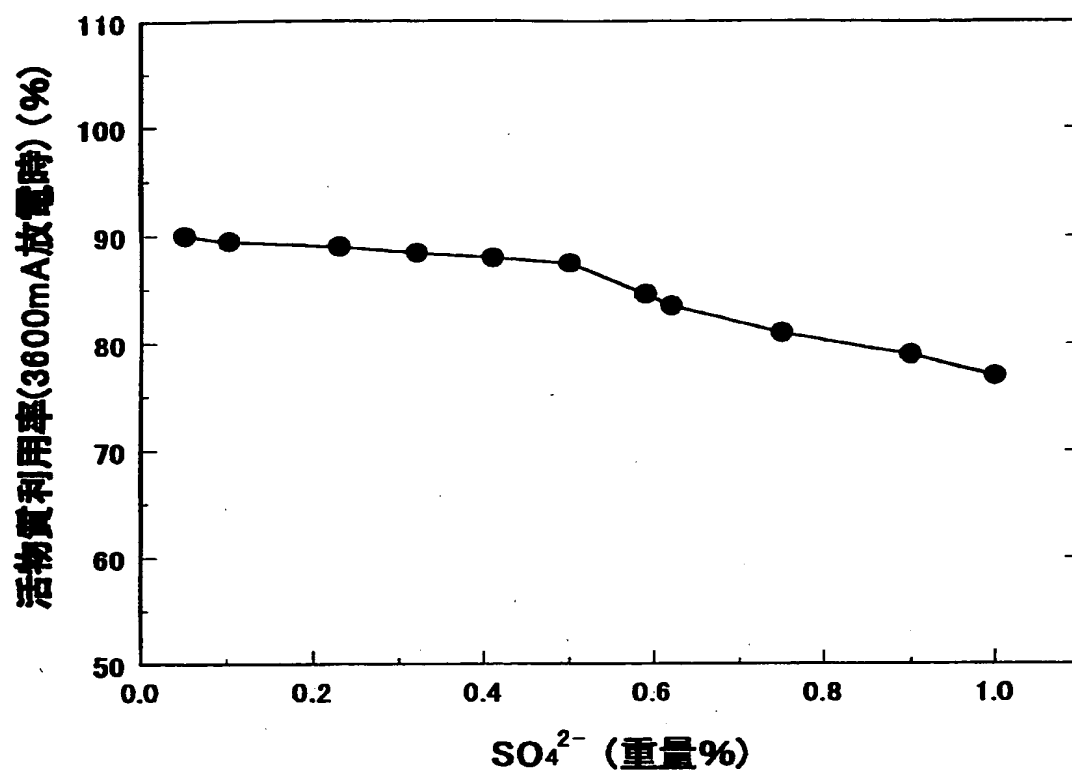
【図 1】



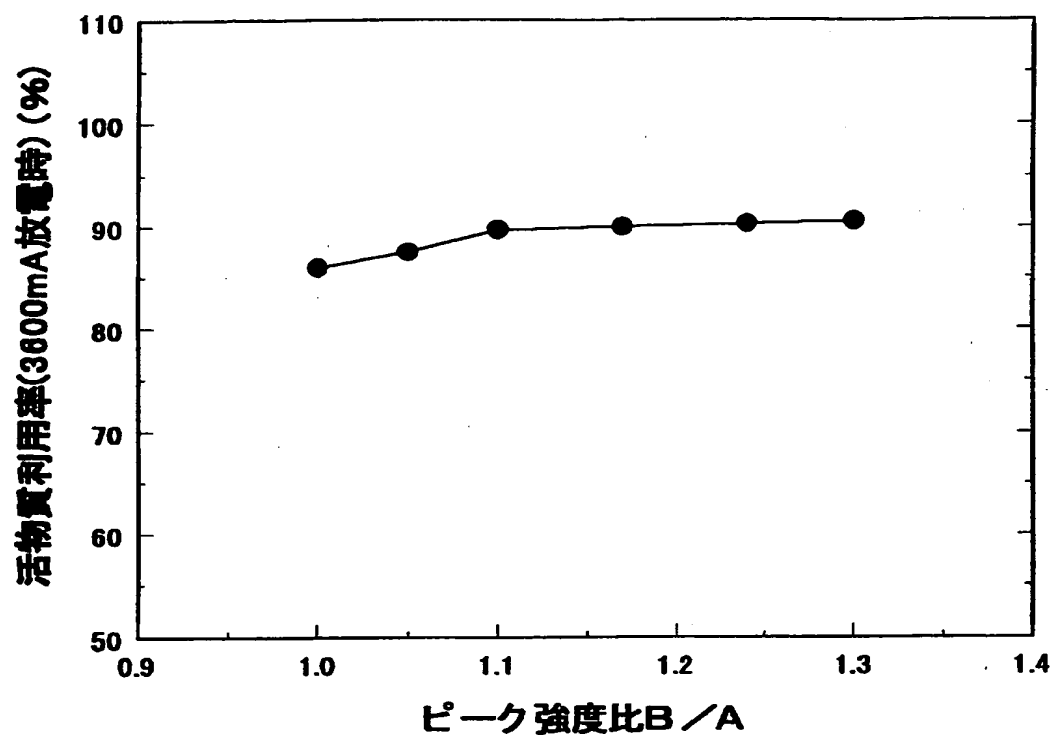
【図 2】



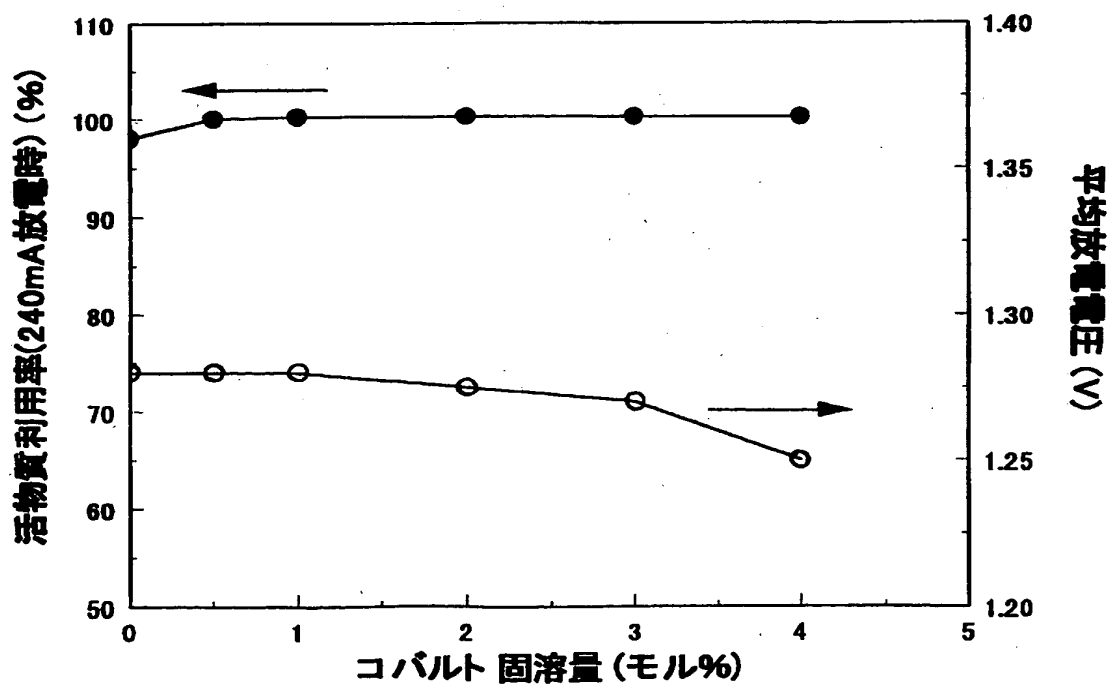
【図3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放電電圧が高く、かつ、高率放電時に高い利用率を発現する（高率放電特性に優れた）アルカリ蓄電池用活物質およびニッケル正極を提供する。

【解決手段】 少なくともマグネシウムを固溶状態で含む水酸化ニッケルであって、マグネシウムの含有割合は、水酸化ニッケル中の全金属元素に対して2モル%以上7モル%以下であり、タツプ密度としては1.9 g/cc以上の粉末であって、Cu K α 線を使用するX線回折の $2\theta = 37 \sim 40^\circ$ 付近に位置する（101）面のピークの半価幅が0.7以上1.2以下の範囲にあり、結晶内に含まれる硫酸根が0.5重量%以下である。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社